Ueber die

Condensation von Paranitro- und Orthobrombenzaldehyd

mit

Aceton, Acetophenon und α-Methylpyridylketon.

Ein Beitrag zur Condensation von Aldehyden mit Ketonen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Jovan P. Panaotović

aus Mitrovica (Syrmien).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis**.

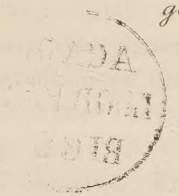
ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0159

Von den zahlreichen Körperclassen der organischen Chemie gehören die Aldehyde zu den besterforschten Verbindungen und sind sowohl in physiologischer als auch in chemischer Hinsicht durch die Mannigfaltigkeit ihres chemischen Verhaltens ausgezeichnet.

Bei den Aldehyden lernte man zuerst die Eigenart der chemischen Vorgänge kennen, die man jetzt allgemein, nach Baeyer's Vorschlag, als Condensationen zu bezeichnen pflegt. Man versteht darunter solche Vorgänge, bei denen sich gleichartige oder verschiedenartige Moleküle durch directe Kohlenstoffbindung unter Austritt von Wasser vereinigen, so zwar, dass das Sauerstoffatom des Aldehydes mit zwei Wasserstoffatomen des anderen Moleküles Wasser bildet. Den Aldehyden kommt daher in hohem Grade die Fähigkeit zu, sich mit Verbindungen gleicher oder anderer Art, wie: Aminen, Ketonen, Säuren und anderen Körperclassen unter Wasserabspaltung zu condensiren. Aus diesem Grunde geben die Aldehyde ein vorzügliches Material zum synthetischen Aufbau organischer Verbindungen ab.

Die zuerst von Baeyer ausgesprochene Ansicht, dass dem Formaldehyd, dem einfachsten Repräsentanten der Aldehyde, eine wichtige Rolle bei der Bildung von Kohlenhydraten, Säuren und anderen Körpern in dem Haushalte des pflanzlichen Organismus zukommt, wurde später durch Baeyer, Fittig, V. Meyer auf das glänzendste bestätigt.

Man nimmt im allgemeinen an, dass die von den Pflanzen aufgenommene Kohlensäure zuerst zu Form-

aldehyd reducirt wird, aus welchem sich dann durch Polymerisation unter dem Einflusse von Sonnenlicht Chlorophyll, dann Stärke oder Zucker bildet.

Auch hat man Lebensthätigkeit des Protoplasma auf das Vorhandensein von Aldehydgruppen zurückzuführen versucht und dadurch die geheimnissvolle Quelle für das organische Leben zu finden geglaubt. Namentlich waren es Loew und Bokorny, welche zuerst für diese Ansicht auftraten und auch in experimenteller Hinsicht dieser Anschauung Geltung zu verschaffen suchten. Sie erblickten in der Aldehydgruppe „die chemische Ursache des Lebens". Und in allerneuester Zeit wieder[1] hat Loew die condensirende Eigenschaft der Aldehyde für die Erklärung der Eiweissbildung in den Pflanzen herangezogen, indem er dem Asparaginaldehyd die Rolle eines Eiweissbildners zuschrieb. Wenn auch von berufener Seite gegen diese Ansicht begründeter Einspruch erhoben wurde, so sind doch andererseits Thatsachen vorhanden, die zu Gunsten dieser Theorie sprechen. Was die experimentelle Seite dieser Frage anbetrifft, so sei nur daran erinnert, dass es Loew gelang, aus Oxymethylen und Kalkmilch die Formose[2], später mit Magnesia die gährungsfähige Methose[3] darzustellen; beides Glukosen, die später E. Fischer bei seinen denkwürdigen Untersuchungen der Zuckerarten aus Acroleïndibromid und aus Glycerose unter dem Einflusse von Barythydrat wieder gewinnen konnte.

Durch seine classischen Arbeiten haben wir einen tiefen Einblick in die Constitution der Kohlenhydrate gewonnen. Er hat nicht nur die Annahme bestätigt, dass die Zuckerarten einerseits Aldehydalkohole (Aldosen), anderseits Ketonalkohole (Ketosen) sind, sondern auch die

---

[1] Pflüger's Archiv 22, 503.
[2] J. pr. Ch. 33, 321.
[3] Ber. XXII, 470, 478.

Erklärung der so zahlreichen Isomerien mit Hilfe stereochemischer Vorstellungen glücklich angebahnt.

Mit den oben genannten Arbeiten stehen die interessanten und eingehenden Untersuchungen von Perkin und Claisen über mannigfaltige Condensationvorgänge in engem Zusammenhange.

Unter den verschiedenen wasserentziehenden Mitteln wurden namentlich Aluminiumchlorid, Natriumacetat, Salzsäure, Schwefelsäure, Kaliumbisulfat, Zinkchlorid und Ameisensäureester angewendet. Erst Schmidt[1] war es vorbehalten, in der Natronlauge ein vortreffliches Condensationsmittel zu finden, die dann später von Claisen durch Natriumaethylat theilweise ersetzt wurde.

Er wies nach, dass die Natronlauge im Stande ist, Ketone und Aldehyde mit einander zu condensiren, indem er durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Furfurol bei Gegenwart sehr verdünnter Alkalilauge: Furfuracroleïn, den Aldehyd der Furfuracrylsäure, erhielt.

$$C_4H_3O.COH + CH_3.COH = C_4H_3OCH:CH.COH + H_2O.$$

In diesem Falle wirkt die Natronlauge wasserentziehend, und es ist merkwürdig, dass sich diese Condensation unter Wasseraustritt in stark verdünnter Lösung bei Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Wasser vollzieht.

Derselbe Forscher[2] dehnte später diese Reaction auch auf Propylaldehyd aus und stellte das höhere Homologe des Furfuracroleïn, den Furfurcrotonaldehyd nach folgender Gleichung dar:

$$C_4H_3O.CHO + CH_3.CH_2.CHO = H_2O + C_8H_8O_2.$$

Die Constitutionsformel dieses Aldehyds ist:

$$C_4H_3O.CH=CH.\underset{\displaystyle COH}{\underset{|}{CH_2}} \quad \text{oder} \quad C_4H_3O.CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}.COH$$

von denen wohl die zweite die wahrscheinlichere ist.

[1] Ber. XIII, 2342.

[2] Ber. XIV, 574.

Bei der Einwirkung von Aceton auf Furfurol bei Gegenwart von Natronlauge erhielt Schmidt[1] nicht, wie er es erwartet hatte, das von Claisen und Claparède[2] dargestellte Dibenzylidenaceton:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH = CH \\ C_6H_5 . CH = CH \end{matrix} > CO$$

das analoge Difurfurylidenaceton, sondern einen Körper, der aus 3 Molekülen Furfurol und 2 Molekülen Aceton unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet war.

Die Entstehung und die Zusammensetzung des neuen Körpers konnte er nach folgender Gleichung interpretiren:

$$3\,C_5H_4O_2 + 2\,C_3H_6O = 2\,H_2O + C_{21}H_{20}O_6.$$

Diese eigenthümlichen Condensationserscheinungen bewogen Schmidt, andere Aldehyde mit Aceton der Condensationswirkung der Natronlauge zu unterwerfen.

Bei der Anwendung von Bittermandelöl hoffte er, das von Claisen und Claparède beschriebene Dibenzylidenaceton zu erhalten. Aber auch in diesem Falle erhielt er einen Körper, welcher der Analyse zufolge weder Mono- noch Dibenzylidenaceton darstellte, sondern ein Condensationsproduct, welches aus 5 Molekülen Bittermandelöl und 2 Molekülen Aceton unter Austritt von 4 Molekülen Wasser entstanden war.

Claisen[3], welcher die Condensationswirkung der Natronlauge einer genauen Untersuchung unterwarf, konnte die Wirkung dieses Alkali auf ein Gemisch von Aceton und Furfurol näher präcisiren. Er fand — nach der von Schmidt gegebenen Vorschrift arbeitend — dass der hierbei gebildete Körper in der That nichts anderes als ein Monofurfurylidenaceton (Furfuracrylsäure-Methylketon):

$$C_4H_3O . CH = CH . CO . CH_3$$

sei.

---

[1] Ber. XIV, 1459.
[2] Ber. XIV, 349.
[3] Ber. XIV, 2468.

Nach Geigy und König[1] kann man theoretische Resultate erzielen, wenn man die Stärke der Lauge passend wählt. Er fand ferner, dass bei der Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd[2] ein Dibenzylidenaceton als Nebenproduct der Reaction erhalten wird, dass das Monobenzylidenaceton aber das Hauptproduct ist.

Claisen und Claparède[3] condensirten Benzaldehyd mit Acetophenon und fanden, dass hier, entsprechend der Gleichung:

$$C_7H_6O + C_8H_8O - H_2O = C_{15}H_{12}O$$

ein Benzylidenacetophenon (Zimmtsäurephenylketon):

$$C_6H_5 . CH = CH . CO . C_6H_5$$

entsteht.

Durch vorsichtige Oxydation von Glycerin mit Brom und Soda erhielt E. Fischer[4] eine Flüssigkeit, welche Glycerinaldehyd und wohl auch das isomere Dioxyaceton enthält; er[5] synthetisirte diese zu einem Zucker, indem er sie mit Natronlauge schwach übersättigte und zwei Tage bei 0° stehen liess. Dieser Vorgang entspricht der empirischen Gleichung:

$$2\,C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6.$$

Hierbei entsteht die α-Acrose. Ihre Entstehung ist wahrscheinlich nach Art der Aldolbildung, nämlich als Verbindung gleicher Moleküle Glycerinaldehyd mit Dioxyaceton, zu erklären.

$$CH_2(OH).CH(OH).COH + CH_2(OH).CO.CH_2(OH) =$$
$$\underbrace{CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2(OH)}_{\alpha\text{-Acrose.}}$$

Diehl und Einhorn[6] studirten die Einwirkung von Aceton auf Zimmtaldehyd bei Gegenwart von (10%)

---

[1] Ber. XVIII, 2406.
[2] Ber. XIV, 2471.
[3] Ber. XIV, 2463.
[4] Ber. XX, 1089, 3384.
[5] Ber. XXIII, 2128.
[6] Ber. XVIII. 2320.

Natronlauge. Das Reactionsproduct setzt sich aus zwei Körpern, die durch mehrmalige Krystallisation von einander getrennt werden, zusammen. Es bildet sich Cinnamylvinylmethylketon und Dicinnamenylvinylketon.

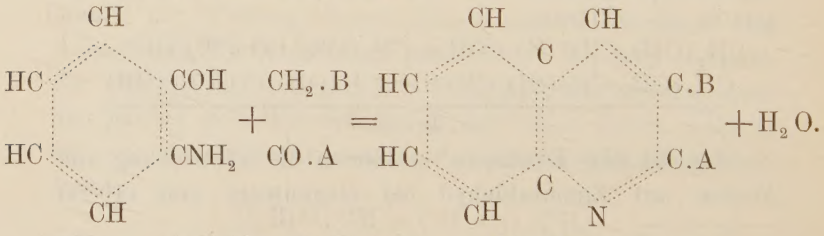
Einhorn und Gehrenbeck[1] lösten p-Nitrozimmtaldehyd in der Siedehitze in absolutem Alkohol unter Zusatz von Wasser und kühlten dieses Gemisch so lange, bis eine Trübung eintrat. Nach Zugabe von gereinigtem Aceton liessen sie eine 2proc. Natronlauge langsam so lange zutropfen, bis die alkalische Reaction bestehen blieb. Auf diese Art erhielten sie das p-Nitrophenylbutinmethylketon:

$$NO_2.C_6H_4.CH=CH.CH=CH.CO.CH_3$$

und p-Dinitrodiphenyldibutinketon:

$$NO_2.C_6H_4.CH=CH.CH=CH.CO.CH=CH.CH=CH.C_6H_4.NO_2.$$

Friedländer[2] fand, dass seine Methode der Chinolingewinnung, die darauf basirt, dass man eine verdünnte wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit Acetaldehyd und einigen Tropfen Natronlauge versetzt, kurze Zeit erwärmt, mit Schwefelsäure ansäuert, den überschüssigen Aldehyd verjagt und dann das gebildete Chinolin durch Uebersättigen mit Alkali frei macht, von fast allgemeiner Anwendbarkeit ist,[3] um zu im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten zu gelangen.



[1] Liebig's Annal. 253, 353.

[2] Ber. XV, 2574.

[3] Friedländer & Gohring: Ber. XVI, 1833.

Man kann z. B. den Acetessigester als solchen substituirten Acetaldehyd auffassen, wenn man ihn nach folgender Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3 \end{array}$$

schreibt.

Behandelt man eine wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester, so scheiden sich Krystalle von α-Methylchinolin-β-carbonsäureaethylester aus.

Als Condensationsmittel wurde auch hier die verdünnte Natronlauge benutzt. Obwohl hierbei Zwischenproducte nicht isolirt werden konnten, so nehmen Friedländer und Gohring an, dass, nach den angestellten Beobachtungen von Baeyer und Drewsen[1], die Natronlauge zuerst die Bildung eines aldolartigen Derivates des o-Amidobenzoldehyds entstehen lässt, welches dann durch Wasserabspaltung in ein Chinolinderivat übergeht:

$$C_6H_4\begin{<}{COH \atop NH_2} + {CH_3 \atop COH} = C_6H_4\begin{<}{C(OH)H.CH_2.COH \atop NH_2}.$$

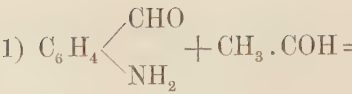
Der stattgefundene Wasseraustritt kann durch nachstehende Gleichung formulirt werden.

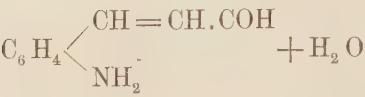
1) $$C_6H_4\begin{<}{CH(OH).CH_2.COH \atop NH_2} = 2H_2O + C_6H_4\begin{<}{CH=CH \atop N.=CH}$$

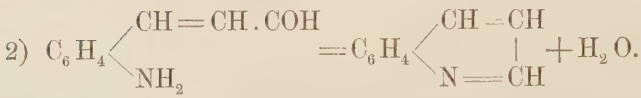
2) $$C_6H_4\begin{<}{CH-CH \atop N-.-CH}.$$

Die Vorgänge, welche sich bei der Chinolinbildung abspielen, sind:

[1] Ber. XV, 2856.

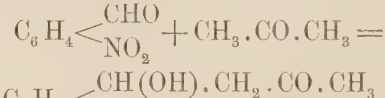


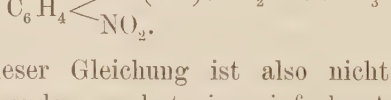




Auch hier bildet sich zunächst o-Amidozimmtsäurealdehyd, welches dann unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht.

Baeyer und Drewsen[1], durch die Untersuchungen von Claisen angeregt und mit der Darstellung des Indigblau aus o-Nitrobenzaldehyd beschäftigt, haben nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Aceton und bei der Einhaltung der von ihnen angegebenen Bedingungen[2] zunächst die Bildung eines aldolartigen Productes stattfindet.





Nach dieser Gleichung ist also nicht das Wasser ausgetreten, sondern es hat eine einfache Addition beider Componenten stattgefunden, wie es z. B. bei der Entstehung von Aldol aus Aldehyd der Fall ist.

Würtz[3] erhielt — durch die auf theoretische Speculation basirte Arbeit von Baeyer[4]: „Ueber die Bedeutung der Wasserentziehung für das Pflanzenleben“

[1] Ber. XVI, 1968.

[2] Ber. XV, 2857.

[3] Jahrb. über Fortschritte d. Chemie: 1872: 449; 1881: 599. Compt. rendu 1872:74, 1361.

[4] Ber. III, 68.

angeregt — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd: Aldol

$$2\,C_2H_4O = C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO.$$

Die Entstehung des aldolartigen Productes, welches immer der Wasserabspaltung vorangeht, erklärten sich Baeyer und Drewsen durch das Vorhandensein der Nitrogruppe im Benzaldehyd und durch die grössere Beständigkeit des nitrirten aldolartigen Körpers. Diese Annahme der Bildung des Condensationsproductes wurde durch das Verhalten desselben gegen Säureanhydrid, welches die Wasserabspaltung bedingt, bestätigt.

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OH)CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{cases} - H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH.CO.CH_3\\NO_2.\end{cases}$$

Später haben Baeyer und Becker[1] auch die Condensation des p-Nitrobenzaldehyds mit Aceton bei Gegenwart verdünnter Natronlauge studirt und gefunden, dass auch hier zunächst ein aldolartiges Product — das Methylketon der p-Nitro-β-phenylmilchsäure — entsteht, welches dann durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in p-Nitrocinnamylmethylketon oder p-Nitrobenzylidenaceton übergeführt werden kann.

Nach den oben angeführten Versuchen von Baeyer und seinen Schülern, in welchen der Beweis gebracht wurde, dass die Beständigkeit des Aldol-Körpers durch die im Benzolkern befindliche Nitrogruppe bedingt ist, war es daher von Interesse zu untersuchen, ob sich bei der Einwirkung von Para-Nitrobenzaldehyd auf Acetophenon ein ähnliches Verhalten des nitrirten Benzaldehydes zeigen würde.

Gleichzeitig wurde auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. C. Engler die Untersuchung der Einwirkung des Paranitrobenzaldehyd auf das α-Pyridyl-

[1] Ber. XVI, 1968.

methylketon unter Berücksichtigung der Bildung aldolartigen Productes in Gegenwart dieses stark basischen Ketons ausgedehnt.

Ferner war es von Interesse, zu zeigen, ob die Beständigkeit des aldolartigen Körpers, wie sie bei nitrirten Benzaldehyden nachgewiesen war, auch bei Brom substituirten Benzaldehyden in Erscheinung treten würde.

Um dieser Frage näher zu treten, unternahm ich es, auf die Einwirkung von Orthobrombenzaldehyd auf Aceton, Acetophenon und α-Methylpyridylketon näher einzugehen.

Experimenteller Theil.

I.

Darstellung des Para-Nitro-β-phenylmilchsäure-phenylketon.

Die Condensation des p-Nitrobenzaldehyds mit Acetophenon wurde unter der Anwendung derselben Vorsichtsmassregeln, welche Baeyer und Becker[1] bei der Condensation des p-Nitrobenzaldehyds mit Aceton angegeben haben, ausgeführt.

Man löst ein Molekül p-Nitrobenzaldehyd und 1 Molekül Acetophenon in wässerigem Alkohol und lässt bei Eiskühlung unter häufigem Umschütteln so lange 1 proc. Natronlauge langsam hinzutropfen, bis die Flüssigkeit schwach reagirt. Für 1 g Aldehyd ist ungefähr 1,2 ccm 1 proc. Natronlauge erforderlich. Da sich in Folge der durch die Kältemischung erzeugten niedrigen Temperatur der Aldehyd während dieser Operation zuweilen ausscheidet, so ist es nöthig, den Inhalt des Kolbens auf Zimmertemperatur so lange zu erwärmen, bis sich die Nadeln des Aldehyds wieder gelöst haben. Nach kurzer Zeit scheidet sich das aldolartige Product in gelben, dicken Krystallen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 118 ° C., ist in

[1] Ber. XVI, 1968.

Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, dagegen in Ligroin und kaltem Wasser unlöslich.

Die Entstehung dieses substituirten Phenylmilchsäurephenylketons lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\NO_2\end{matrix} + CH_3.CO.C_6H_5 =$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)CH_2.CO.C_6H_5\\NO_2.\end{matrix}$$

Die Analyse ergab:

0,2 g Substanz gaben 0,4860 g CO_2 = 0,1325 g C = 66,27 % C und 0,0870 g H_2O = 0,0096 g H = 4,83 % H.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}NO_4$	Gefunden:
C = 66 42 %	66,27 %
H = 4,79 %	4,83 %.

Kocht man das Condensationsproduct mit wasserentziehenden Mitteln — wie z. B. mit Essigsäureanhydrid, Säuren — oder Wasser, so geht es in p-Nitrozimmtsäurephenylketon vom Schmelzpunkt 161 ° C., welches unten näher beschrieben ist.

Die Wasserabspaltung findet nach folgendem Schema statt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5\\NO_2\end{matrix} - H_2O =$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH.CO.C_6H_5\\NO_2.\end{matrix}$$

Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

Berechnet für: $C_{15}H_{11}NO_3$	Gefunden:
C = 71,14 %	71,11 %
H = 4,34 %	4,36 %.

0,2 g Substanz gaben 0,5215 g CO_2 = 0,1422 g C = 71,11 % C; 0,0785 g H_2O = 0,0087 g H = 4,36 % H.

Das p-Nitrozimmtsäurephenylketon.

Leichter als auf oben angegebene Weise erhält man diesen Körper, wenn man in die eiskalte alkoholische Lösung des p-Nitrobenzaldehydes und Acetophenon unter kräftigem Umschütteln tropfenweise 30 proc. Natronlauge so lange hinzufügt, bis die anfangs entstandene weisse Emulsion einem citronengelben Niederschlage Platz macht. Dieser wird abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet glänzende, schwefelgelbe Blättchen, die bei 161 ° C. schmelzen. In gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Keton schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich, dagegen in Eisessig sehr leicht löslich. Ich zog, wegen der Umstände, welche die Krystallisation eines Körpers aus Eisessig bedingt[1], das Umkrystallisiren aus Alkohol vor. Ausbeute circa 85 % der theoretischen Berechnung:

Die Analyse gab für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ NO_2 \end{cases}$$

folgende Werthe:

0,3 g Substanz gaben 0,7820 g CO_2 = 0,2132 g C = 71,09 % C; 0,1215 g H_2O = 0,0135 g H = 4,50 % H.

Berechnet für: $C_{15}H_{11}NO_3$	Gefunden:
C = 71,14 %	71,09 %
H = 4,34 %	4,50 %

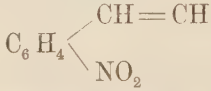
Phenylhydrazon.

Fügt man zu dem p-Nitrozimmtsäurephenylketon, welches in Eisessig gelöst ist, etwas mehr als die nöthige Menge Phenylhydrazin hinzu, so tritt unter Wasserausscheidung, welche sich durch die Trübung der Flüssigkeit bemerkbar macht, starke Erwärmung ein. Nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch zu einer festen Krystallmasse. Durch Pressen derselben zwischen Filterpapier und Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhält man glänzende,

[1] Liebig's Ann. 228, 303; Ber. XIV, 1867.

ziegelrothe, rhombische Krystalle, welche bei 64° C. schmelzen. Das Hydrazon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

Die Analyse stimmt mit folgender Formel überein:



0,2036 g Substanz gaben 22,3 ccm N bei 20° Temperatur und 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{17}N_3O_2$	
N = 12,24 %	12,35 %.

Paranitrozimmtsäurephenylketondibromid.

Löst man das p-Nitrozimmtsäurephenylketon in Eisessig, giebt die berechnete Menge Brom hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen das Dibromid dieser Verbindung aus. Durch Zusatz von Wasser kann man die vollständige Abscheidung des Reactionsproductes beschleunigen.

Die Bromverbindung krystallirt aus Alkohol in weissen Krystallen, die bei 154° C. schmelzen und in Eisessig leicht löslich sind.

Die Analyse bestätigte den Eintritt von zwei Bromatomen an Stelle der doppelten Bindung.

Brombestimmung nach Carius ergab:

0,2 g Substanz lieferten 0,1798 g AgBr = 0,0765 g Br = 38,25 % Br; 0,3 g Substanz lieferten 0,2739 g AgBr = 0,1165 g Br = 38,84 % Br.

Stickstoffbestimmung:

0,3300 g Substanz gaben 10 ccm N bei 14,5° Temperatur und 737,8 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{11}NO_3Br_2$	I.	II.	III.
Br = 38,74 %	38,25	38,84	— %
N = 3,38 %	—	—	3,45 %.

Phenylhydrazon des Dibromparanitrozimmtsäurephenylketon.

Wird das Dibrom p-Nitrozimmtsäurephenylketon mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung vermischt, so scheidet sich ein rother krystallinischer Körper aus, welcher bei 145 ° C. schmilzt. Er ist reichlich löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Brombestimmung:

0,2 g Substanz gaben 0,1500 g AgBr = 0,0638 g Br = 31,91 % Br.

Stickstoffbestimmung:

0,2798 g Substanz lieferten 20,6 ccm N bei 21,5 ° Temperatur und 765 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{17}N_3O_2Br_2$	
Br = 31,80 %	31,91 %
N = 8,34 %	8,41 %.

Den Analysen nach kommt dem Hydrazon folgende Formel zu:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHBr.CHBr.\underset{\Vert}{C}.C_6H_5 \\ \\ \diagdown NO_2 \qquad\qquad N.NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

Condensationsversuche mit α-Methylpyridylketon.

Es sei hier zunächst ein kurzer Ueberblick über die bis jetzt bekannten Pyridylketone vorausgeschickt.

Das α-Phenylpyridylketon wurde von Skraup und Cobenzl [1] erhalten, indem sie auf α-Naphtylamin Schwefelsäure, Nitrobenzol und Glycerin einwirken liessen und das gebildete α-Naphtochinolin durch Kaliumpermanganat zu α-Phenylpyridindicarbonsäure überführten, deren Kalksalz, der trockenen Destillation unterworfen, den α-Phenylpyridinketon nebst α-Phenylpyridin gab.

---

[1] Wiener Monatshefte 4: 436, 479.

Den gleichen Keton in β-Stellung konnten Bernthsen und Mettegang[1] durch Einwirkung von Chinolinsäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Erhitzen der entstandenen Benzoylpyridincarbonsäure gewinnen.

Eine grössere Anzahl Pyridylketone sowohl in α- als auch in β-Stellung sind von Engler und dessen Schülern[2] durch trockene Destillation der Kalksalze der Picolinsäure und Nicotinsäure mit den Kalksalzen verschiedener Fettsäuren gewonnen worden. Nach dieser Methode, die immerhin befriedigende Resultate liefert, gelangen Engler und Rosumoff[3] zum α-Pyridylmethylketon.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des α-Methylpyridylketons diente die Picolinsäure, die nach der von Weidel angegebenen und später von Engler und Rosumoff vereinfachten Methode durch Oxydation von Picolin in neutraler Lösung mit $KMnO_4$ erhalten wird. Zweckmässig oxydirt man in kleinen Portionen und verfährt folgendermassen:

Je 50 g Picolins werden tropfenweise in einen grossen Kolben, der mit Rückflusskühler versehen ist und in welchem sich eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in 4—5 l Wasser befindet, eingetragen. Verläuft die Reaction zu heftig, so muss durch Kühlung des Kolbens die Einwirkung gemässigt und erst dann wieder erhitzt werden, wenn die frei werdende Wärme beim Eintragen des Picolins nicht hinreicht, die Lösung im Sieden zu erhalten. Nach dem letzten Eintragen des Picolins kocht man die Lösung noch so lange, bis die Flüssigkeit nahezu farblos wird, lässt erkalten und filtrirt vom ausgeschiedenen Braunstein ab, der wiederholt mit Wasser ausgekocht wird, da er äusserst hartnäckig das gebildete Kaliumsalz zurückhält. Das

[1] Ber. XX, 1209.
[2] Ber. XXII, 597; XXIV, 2527, 2530, 2536, 2539, 2541.
[3] Ber. XXIV, 2527.

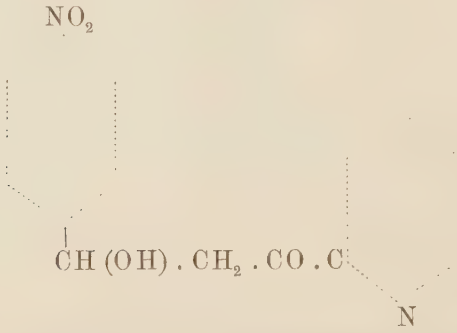
Waschwasser und das Filtrat werden mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaction neutralisirt und dann auf ungefähr einen halben Liter eingedampft. Hierauf versetzt man die mit H_2SO_4 sauer gemachte Flüssigkeit mit Kupfervitriollösung, wodurch sich beim Erkalten Blättchen des picolinsauren Kupfers von prächtig metallisch-glänzender, blauvioletter, dem Kupferoxydammon ähnlicher Farbe ausscheiden. Dasselbe wird hierauf abfiltrirt, in Wasser suspendirt und unter Erhitzen Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die blaue Lösung des Kupfersalzes verschwunden ist. Nachdem das ausgeschiedene Schwefelkupfer durch Filtration entfernt ist, erhält man nach dem Eindampfen die freie Säure in feinen weissen Nadeln. Zur Darstellung des Kalksalzes wird die Säure in Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat gesättigt, vom überschüssigen Carbonat abfiltrirt und zur Trockne eingedampft.

120 g picolinsaurer Kalk werden mit 85 g essigsaurem Kalk innig gemischt, gesiebt und in Portionen von ca. 30 g in kleinen Retorten der trockenen Destillation unterworfen. Es geht ein dunkles, in dünner Schicht durchsichtiges Oel über, das wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen wird. Durch combinirte Fractionirung erhält man hauptsächlich aus der Fraction 180—200 ° C. das Keton als ein hellgelbes, das Licht stark brechendes Oel, das bei 192 ° C. siedet und sich nach einiger Zeit dunkel färbt.

Das Paranitrozimmtsäurepyridylketon.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, dass auch bei der Einwirkung von α-Methylpyridylketon auf p-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge ein aldolartiges Condensationsproduct entstehen würde, wurde unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Aceto-

phenon verfahren, jedoch mit negativem Resultate, da sich statt des zu erwartenden Aldolproductes:



immer das weiter unten zu beschreibende p-Nitrozimmtsäurepyridylketon ausschied.

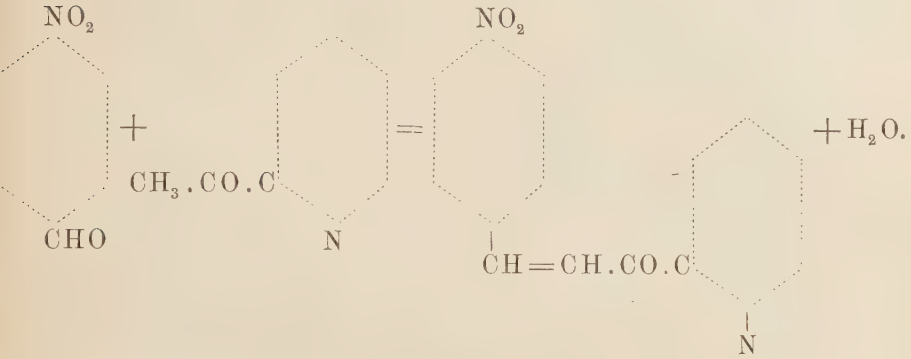
Der Grund für dieses negative Verhalten des Ketons dürfte darin zu finden sein, dass die zu erwartende Aldolverbindung, durch die Basicität des Pyridylketons beeinflusst, sehr unbeständig ist, und dass die Natronlauge — selbst äusserst verdünnt und bei tropfenweiser Einwirkung — zugleich die Wasserabspaltung verursacht und dadurch die Addition beider Componenten beeinträchtigt. Man erhält in jedem Falle das p-Nitrozimmtsäurepyridylketon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Molekül p-Nitrobenzaldehyd (7,5 Theile) und die für 1 Molekül berechnete Menge Pyridylmethylketon (6 Theile) in Alkohol gelöst. Zu der Lösung, welche sich in einem Kältebade befand, wurde unter fortwährendem Umrühren 1 proc. Natronlauge so lange langsam tropfenweise hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte. Auf 1 g Aldehyd sind ungefähr 2,5 ccm Natronlauge erforderlich.

Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man schwefelgelbe, glänzende Blättchen des Kondensationsproductes, die bei 150° C.

schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löslich, in Wasser und Ligroin aber unlöslich sind. Ausbeute 80 %.

Die folgende Gleichung erläutert den chemischen Process:



Analyse:

0,2 g Substanz ergaben:

0,4885 g CO_2 = 0,1324 g C = 66,20 % C,
0,0720 g H_2O = 0,0080 g H = 4,00 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,2207 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 16,5° Temperatur und 761,6 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{10}N_2O_3$	I.	II.
C = 66,14 %	66,20	— %
H = 3,93 „	4,00	— „
N = 11,02 „	—	11,19 „.

Als ungesättigte Verbindung lässt sich diese Verbindung leicht in ein

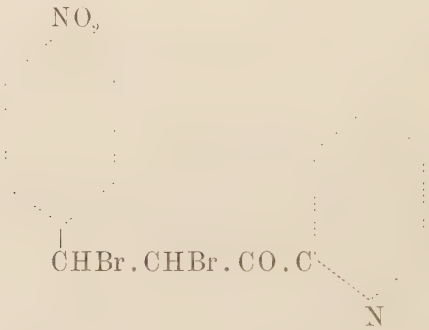
Dibromid

umwandeln.

Man erhält diese Verbindung, indem man das Keton in Eisessig löst und zu der Lösung etwas mehr als die theoretische Menge Brom aus einer graduirten Bürette allmälig zugiebt. Am besten verfährt man so, dass man die folgende Portion Brom zutropfen lässt, nachdem die

vorhergehende entfärbt ist. Zuletzt wird die Lösung etwas erwärmt — um das überschüssige Brom zu verjagen — und aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt dann das Dibromid, etwas grau gefärbt, aus. Zur weiteren Reinigung wird das Product aus siedendem Alkokol umkrystallysirt. Zuerst fällt es weisslich aus, färbt sich aber an der Luft wieder grau. Der Schmelzpunkt liegt bei 112 ° C. Das Dibromid ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, aber unlöslich in Ligroin.

Die Analyse dieser Verbindung, der die Constitutionsformel:



zukommt, ergab folgende mit der Theorie übereinstimmende Werthe:

Analyse:

0,2 g Substanz gaben:

0,2970 g CO_2 = 0,081 g C = 40,50 % C,

0,0450 g H_2O = 0,005 g H = 2,50 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,2535 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 18 ° Temperatur und 768 mm Druck.

Brombestimmung:

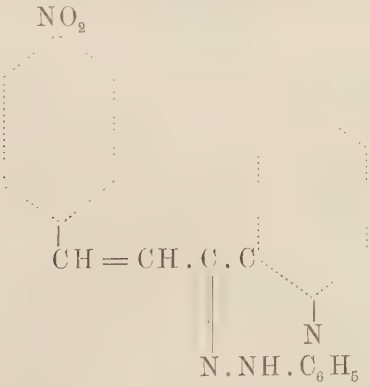
0,2 g Substanz lieferten 0,1820 g AgBr = 0,0774 g Br = 38,72 % Br.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{14}H_{10}N_2O_3Br_2$	I.	II.	III.	
C = 40,57 %	40,50	—	—	%
H = 2,41 „	2,50	—	—	„
N = 6,76 „	—	6,99	—	„
B = 38,64 „	—	—	38,72	„.

Phenylhydrazon.

Zur Darstellung der Phenylhydrazinverbindung lässt man auf die essigsaure Lösung des Ketons etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin einwirken. Unter geringer Temperaturerhöhung und eintretender Trübung, die durch die Wasserabspaltung bedingt ist, findet alsbald die Reaction statt. Nach Zusatz von etwas Wasser scheidet sich nach kurzer Zeit das Condensationsproduct in ziegelrothen, büschelförmigen, mikroskopisch durchsichtigen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 147° C. und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln gut löslich.

Die chemische Zusammensetzung ist:



Analyse:

0,2 g Substanz lieferten:

0,5120 g CO_2 = 0,1396 g C = 69,81 % C,

0,0860 g H_2O = 0,0095 g H = 4,77 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1686 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 25 ° Temperatur und 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{16}N_4O_2$	I.	II.
C = 69,76 %	69,81	— %
H = 4,65 „	4,77	— „
N = 16,27 „	—	16,12 „.

Dibromid-Hydrazon

wurde analog der Phenylhydrazinverbindung dargestellt.

Zu einer Lösung des bromirten Ketons in Eisessig wurde die berechnete Menge Brom aus einer Bürette allmälig zugegeben. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt das Dibromid-Hydrazon zum grössten Theile aus. Aus der Mutterlauge kann man durch Zusatz von Wasser den Rest des Condensationsproductes gewinnen. Das Dibromid-Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 122 ° C. schmelzen.

Der Analyse zufolge kommt der Verbindung folgende empirische Formel zu: $C_{20}H_{16}N_4O_2Br_2$.

Analyse:

0,2 g Substanz gaben:

0,3485 g CO_2 = 0,0950 g C = 47,52 % C,
0,0580 g H_2O = 0,0064 g H = 3,22 % H.

Stickstoffbestimmung:

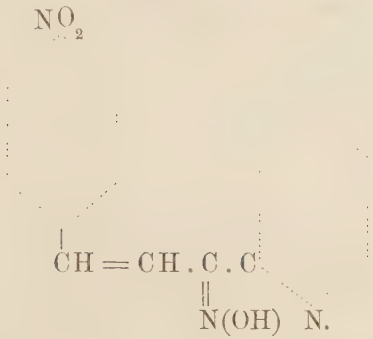
0,2493 g Substanz gaben 23,8 ccm N, gemessen bei 13 ° Temperatur und 762 mm Druck.

Bromanalyse:

0,2 g Substanz lieferten 0,1495 g AgBr = 0,0636 g Br = 31,80 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{16}N_4O_2Br_2$	I.	II.	III.
C = 47,61 %	47,52	-	— %
H = 3,17 „	3,22	—	— „
N = 11,11 „	—	11,31	— „
Br = 31,74 „	—	—	31,80 „.

Hydroxylaminverbindung.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Theil Keton in 8 Theilen Alkohol gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss von geschmolzenem salzsauren Hydroxylamin vermischt und auf dem Wasserbade gekocht. Diese Lösung sättigt man mit 10 proc. Natronlauge und kocht noch einige Minuten. Nach dem Erkalten oder nach dem Zusatz von Wasser fällt die Verbindung in harten prismatischen Nadeln aus, die zur Analyse noch unrein und braun gefärbt sind. Zur Reinigung krystallisirt man sie aus Alkohol um. Die Hydroxylaminverbindung stellt harte, chocoladenbraun glänzende, ziemlich grosse prismatische Nadeln vor, die bei 155° C. schmelzen.

Analyse:

0,2 g Substanz gaben:

0,4570 g CO_2 = 0,1246 g C = 62,31 % C,
0,0760 g H_2O = 0,0084 g H = 4,22 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,2513 g Substanz lieferten 35 ccm N bei 22° Temperatur und 750 mm Druck.

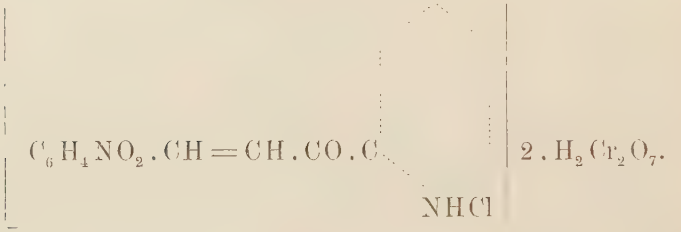
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{11}N_3O_3$	I.	II.
C = 62,46 %	62,31	— %
H = 4,16 „	4,22	— „
N = 15,61 „	—	15,56 „.

Das salzsaure Salz.

Beim Einleiten von wenig Salzsäuregas giebt das Keton leicht Nadeln, die an der Luft zerfliessen und in Wasser löslich sind.

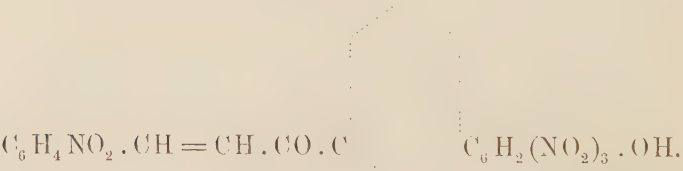
Das schwefelsaure Salz ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich.

Das Bichromat.



Versetzt man die schwefelsaure Lösung des Ketons mit einer Kaliumbichromatlösung und dampft dieselbe ein, so scheidet sich beim Abkühlen das Bichromat in orangegelben Krystallen aus, die sich in Wasser leicht lösen und an der Luft braun färben.

Das Pikrat.

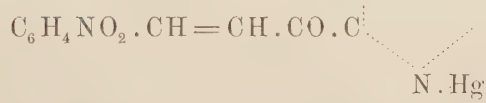


Dasselbe wurde durch Eintragen der Base in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure erhalten. Es entstanden nach kurzer Zeit goldgelbe Nadeln, die abfiltrirt und auf Fliesspapier getrocknet wurden. Sie sind löslich in Alkohol, Eisessig. Schmelzpunkt 144—145 ° C.

Das Kupfersalz.

Das Keton, mit Kuprichlorid zu gleichen Mischungsgewichten zusammengebracht, gab ein leicht lösliches Doppelsalz von apfelgrüner Farbe.

Das Quecksilberdoppelsalz.

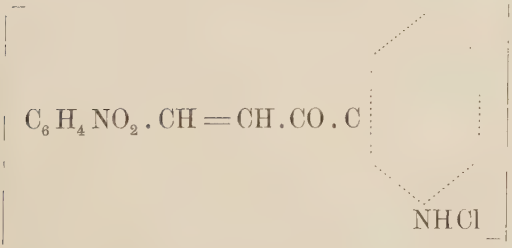


Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit Quecksilberchloridlösung fällt das Salz in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages aus. Es schmilzt bei 138—139 ° C.

Analyse:

Berechnet für:	Gefnnden:
$C_{14}H_{11}N_2O_3HgCl_2$	
Hg = 38,09 %	38,25 %.

Das Platindoppelsalz.



Giebt man zu der alkoholischen Lösung des Ketons Platinchlorid hinzu, so scheidet sich das Platindoppelsalz

als gelbes, krystallinisches Pulver aus, das sich bei 150° C., ohne vorher zu schmelzen, zersetzt.

Das so gewonnene Platinsalz lieferte bei der Analyse die erwartete Platinmenge.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{11}N_2O_3Cl)_2PtCl_4$	
Pt = 21,38 %	21,16 %.

II.

Der Orthobrombenzaldehyd ist, trotzdem er von einigen Chemikern dargestellt wurde, wenig beschrieben. Die Angaben darüber sind zerstreut.

Ich arbeitete zuerst nach dem von Jackson und White[1] angegebenen Verfahren, aus der dargestellten Benzylverbindung durch mehrtägiges Kochen mit einer 14 proc. Bleinitratlösung[2]. Das gebildete Aldehyd setzte sich als schweres, gelbes Oel auf dem Boden des Gefässes nieder. Das Oel wurde mit Aether extrahirt und auf die bekannte Weise durch Natriumbisulfit gereinigt. Um die Oxydation zu vermeiden, wurde stets in Kohlensäureatmosphäre operirt. Die Ausbeute ist zu schlecht, die Belästigung zu gross, da die Schleimhäute der Nase und der Augen auf das empfindlichste gereizt werden.

Stuart[3] bekam den o-Brombenzaldehyd durch Behandlung von Diazobenzaldehyd mit Bromwasserstoffsäure und Kupferbromid. — Diese Methode schien mir zu zeitraubend, kostspielig und nicht die verhältnissmässig guten Resultate, welche ich nach der Etard'schen Reaction zu erzielen hoffte, zu geben. Ich zog deshalb die letztere Methode,

[1] American chemical Journal, Baltimore, Volum 2, Seite 32. 1880/81.
[2] Lauth und Grimmaux: Ann. Chem. 143, 81.
[3] Journal of the chemical Society, London, 1888, I, 140—144.

nach welcher man durch die directe Ueberführung der Methylgruppe zu dem Aldehyd gelangt, der Sandmeyer'schen Vorschrift vor.

Bornemann[1], welcher die Etard'sche Reaction[2] auf die drei isomeren Xylole mit gutem Erfolge angewendet hatte, zeigte, dass man zu den Aldehyden nur dann gelangen kann, wenn alle die von ihm angeführten Bedingungen inne gehalten werden.

Um die Etard'sche Reaction bezüglich des Toluols einer erneuerten Prüfung zu unterwerfen, unternahm ich es, die Einwirkung des Chromylchlorids auf reines o-Bromtoluol zu studiren.

Zwar hatten schon Stuart und Elliott[3] bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf drei isomere Toluole die gewünschten Aldehyde erhalten und über o-Brombenzaldehyd eine kurze Mittheilung veröffentlicht. Ich bin bei Anwendung der Etard'schen Methode auf o-Bromtoluol sorgfältig zu Werke gegangen und habe dabei die Bedingungen besonders constatirt, deren Innehaltung nach den von mir gemachten Erfahrungen für das vollständige Gelingen dieser Operation unerlässlich sind.

Als Ausgangsmaterial diente mir das reine o-Bromtoluol, welches aus o-Toluidin dargestellt wurde.

Darstellung des o-Brombenzaldehyds.

57 Theile reines o-Bromtoluol (entsprechend 1 Molekül) und 104 Theile Chromylchlorid (entsprechend 2 Molekülen) werden in Schwefelkohlenstoff im Verhältniss 1:7 verdünnt, und die Chromyllösung in kleinen Portionen unter Umschütteln zugefügt. Es verschwindet dabei die rothe Farbe des Chromylchlorids; die Flüssigkeit erscheint gelblich-braun und durch weitere Zugabe von Chromyl-

[1] Ber. XVIII, 1464.

[2] Ann. chim phys. 5me série, XXII, 218 (1881) 224, 244, compt. rend. XCIII; 909 (1883).

[3] Journal of the chemical Society, London, Vol. LIII, 1888, Transactions 803—805.

chlorid dunkelroth gefärbt. Sollte dabei starke Temperaturerhöhung eintreten, so ist dieselbe durch Kühlung mit Wasser zu vermindern. Am Boden des Gefässes lagert sich allmälig ein chocoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag ab; es ist dies die Doppelverbindung von o-Bromtoluol mit Chromylchlorid:

$$C_2 H_4 \overset{1}{C}H_3 \overset{2}{Br}(Cr O_2 Cl_2)_2.$$

Man lässt am besten 4—5 Tage verstreichen, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat; saugt ab und wäscht den Niederschlag mit CS_2 nach. Die Mutterlauge lässt man stehen und man kann aus derselben noch eine kleine Menge der angegebenen Doppelverbindung gewinnen. Da der braune Niederschlag noch eine beträchtliche Menge von Schwefelkohlenstoff enthielt, so wurde derselbe rasch in einen trockenen Kolben gebracht. Dann wurde ein gut schliessender, mit Ableitungsrohr versehener Korkstopfen aufgesetzt, das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe verbunden und auf dem Wasserbade so lange erwärmt (circa 45 Minuten), bis die Doppelverbindung ganz trocken und pulverig war und hellbraune Farbe zeigte. Ein längeres Erhitzen der Substanz auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, da dieselbe dann unter Gasentwicklung zersetzt wird und es zu unliebsamer Explosion kommt. Dasselbe gilt auch bei dem Zusatz des Chromylchlorids in die o-Bromtoluollösung. Man muss, wenn man mit grösseren Mengen von Chromylchlorid arbeitet, zwischen der Hinzufügung dieses stark wirkenden Oxydationsmittels einige Zeit verstreichen lassen, da sonst Explosion unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten kann.

Die so getrocknete äusserst hygroskopische Verbindung wird in kleinen Portionen in Wasser eingetragen; sie wird unter zischendem Geräusch vom Wasser begierig aufgenommen, und nach folgender Gleichung:

$$3\left[C_6H_4CH_3Br(CrO_2Cl_2)_2\right]+3H_2O=$$

$$3C_6H_4\overset{2}{C}HO.\overset{1}{B}r+2Cr_2Cl_6+2CrO_3+6H_2O$$

in o-Brombenzaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure gespaltet.

Da die Chromsäure auf den entstandenen Aldehyd oxydirend einwirkt, so ist nothwendig, ihre schädliche Wirkung durch Einleiten von schwefliger Säure zu beseitigen und zugleich den Aldehyd durch Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen. Den Aether verdampft man, trocknet den Aldehyd über Chlorcalcium und fractionirt.

Besser ist es, den Aldehyd durch seine Natriumbisulfitverbindung zu reinigen. Zu diesem Zwecke wird eine nicht allzu verdünnte ätherische Lösung des Aldehyds mit käuflicher Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend geschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei von gelblich gefärbten Krystallen der Aldehydbisulfitverbindung. Nach dem Absaugen der Bisulfitverbindung werden die Krystalle entweder mit verdünnter Natriumcarbonatlösung versetzt und der Aldehyd im Dampfstrom abdestillirt oder der freigemachte Aldehyd mit Aether extrahirt. Man verdunstet das Lösungsmittel, trocknet über Chlorcalcium und unterwirft den Aldehyd der fractionirten Destillation.

Er bildet in reinem Zustande eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem bittermandelölartigen Geruch und brennendem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 224—225 ° C. In einer Kältemischung erstarrt er zu weissen, langen Nadeln, die den Schmelzpunkt 21 ° C. zeigen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig werden und sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in o-Brombenzoësäure verwandeln. Beim Erwärmen des Aldehyds mit ammoniakalischer Silberlösung wird metallisches Silber ausgeschieden, die Fehling'sche

Lösung wird unter Ausscheidung von rothem Kupferoxydul reducirt.

Die Ausbeute giebt 37—38 % der Theorie.

Condensation von Aceton mit o-Brombenzaldehyd.

Ein im Verhältniss der Moleculargewichte berechnetes Gemisch aus Aceton, welches durch seine Natriumbisulfitverbindung gereinigt wurde, und o-Brombenzaldehyd wurden mit wenig Alkohol und viel Wasser in einem Kolben gut geschüttelt und zu der milchartigen Flüssigkeit einprocentige Natronlauge tropfenweise so lange hinzugefügt, bis die Flüssigkeit andauernd alkalisch wurde.

Die theoretisch als Zwischenproduct zu erwartende Aldolbildung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} Br \\ CH(OH)CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$$

trat nicht ein, sondern es bildete sich gleich das o-Monobrombenzylidenaceton.

Aus der oben angegebenen Flüssigkeit scheidet sich nach 2—3 Tagen ein zäher, gelber Syrup aus, der selbst nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure noch im Vacuum weder fest noch trocken zu erhalten ist. Die zähe Masse wird auf Thon gegossen, in Aether gelöst, mit Ligroin ausgefällt und die so gewonnenen Krystalle mehrere Male aus Aether umkrystallisirt. Sie zeigten den constanten Schmelzpunkt von 146 ° C. Das so gewonnene o-Brombenzaceton krystallisirt in weissen, kleinen Blättchen, die in Wasser und Petroleumäther unlöslich sind. Die gewöhnlichen organischen Solventien lösen den Körper ausnahmsweise leicht. Concentrirtes H_2SO_4 löst ihn mit dunkel orangerother Färbung, welche beim Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Kocht man den mit unterchlorigsaurem Natron, so entweicht Chloroform, und das o-Brombenzalaceton oxydirt sich zu o-Bromzimmtsäure, die bei 212 ° C. schmilzt.

Die Elementaranalyse stimmt auf:

$$C_6H_4<\begin{matrix}Br & (1)\\ CH:CH.CO.CH_3 & (2)\end{matrix}$$

0,2 g Substanz gaben:

0,3903 g CO_2 = 0,1064 g C = 53,22 % C,
0,0747 g H_2O = 0,0083 g H = 4,15 % H.

Brombestimmung:

0,3 g Substanz ergaben 0,2492 g AgBr = 0,1060 g Br = 35,34 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_9BrO$	I.	II.
C = 53,33 %	53,22	— %
H = 4,00 %	4,15	— „
Br = 35,55 %	—	35,34 „

Dibromid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}Br & (1)\\ CHBr.CHBr.CO.CH_3 & (2)\end{matrix}$$

Eine Lösung des Ketons in dem 10-fachen Gewicht Eisessig nimmt leicht sowohl in der Kälte als auch in der Hitze Brom unter Bildung eines o-Brombenzalacetondibromids auf.

Dasselbe aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 111—112 ° C. unter beginnender Zersetzung. Es ist löslich in Benzol, Aether, in Petroleumaether nahezu unlöslich.

0,2500 g Substanz gaben:

0,2842 g CO_2 = 0,0775 g C = 31,00 % C,
0,0495 g H_2O = 0,0055 g H = 2,20 % H.

Bromanalyse:

0,2 g Substanz lieferten 0,2926 g AgBr = 0,1244 g Br = 62,25 % Br.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_9Br_3O$	I.	II.
C = 31,16 %	31,00	— %
H = 2,33 %	2,20	— „
Br = 62,33 %	—	62,25 „.

Tribromid.

Es ist Thatsache, dass bei Ketonen, in welchen die CH_3-Gruppe direct an CO gebunden ist, ein oder zwei Wasserstoffatome sehr leicht in der Kälte sowohl wie in der Hitze (ohne einen Halogenüberträger) durch Brom ersetzt werden können; ist die Methylgruppe nicht direct an CO-Gruppe gebunden, so findet diese Substitution des Brom unter gleichen Bedingungen nicht statt.

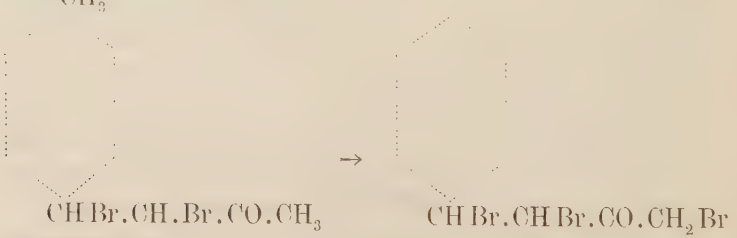
Das Dibromzimmtsäuremethylketon, in Eisessig gelöst und bromirt, giebt in der Kälte (nach etwa 10 Tagen) Tribromid; in der Hitze behandelt, findet die Substitution des Broms momentan statt.

$$C_6H_5CHBr.CHBr.CO.CH_3,$$

bromirt giebt:

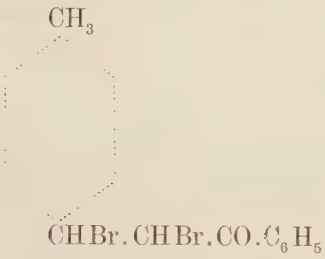
$$C_6H_5CHBr.CHBr.CO.CH_2Br.$$

Das Dibromtoluylenketon, welches von Zinberg[1] im Carlsruher Laboratorium dargestellt wurde, nimmt, nach Angabe des Genannten, in der Hitze leicht ein Brom auf und wird zu Tribromid wie folgt:

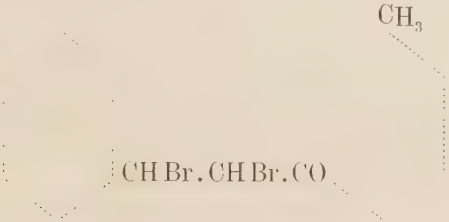


[1] Ich verdanke diese Angabe der persönlichen Mittheilung des Herrn Zinberg.

während z. B. das von Zinberg dargestellte Toluylenbenzylidenaceton:



und Benzylidentoluylaceton



nicht weiter bromirt werden.

Da ich das Dibromid des o-Brombenzylidenaceton:

$$C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CO.CH_3$$

dargestellt habe, so war es von Interesse zu sehen, ob die für die Seitenkette gemachte Beobachtung, nämlich, dass in der Methylgruppe, welche direct an CO gebunden ist, ein H durch Br ersetzt wird, auch hier — wo ein Br noch direct im Kern steckt — zutritt.

Der Gang war folgender: Die zu bromirende Substanz wurde in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und in der Siedehitze die berechnete Menge Brom, welche ebenfalls in Eisessig suspendirt wurde, eingetragen. Bromirt sich der Körper, so tritt nach einigen Secunden die Entfärbung der Flüssigkeit ein, und man sieht die weissen Dämpfe von HBr entweichen. Man giesst die Flüssigkeit in Wasser, lässt das gebildete Product sich absetzen, filtrirt und krystallisirt um.

Zwei in dieser Richtung unternommene Versuche be-

stätigten die auch durch die Analyse erwiesene Vermuthung, dass sich das Dibromid des o-Brombenzylidenaceton, trotzdem dass die in der Seitenkette gewünschte Gruppirung, welche die Substitution des Br begünstigt, vorhanden ist, nicht weiter bromiren lässt.

Ich erkläre mir dies dadurch, dass das Molekül schon durch die drei Bromatome vollständig gesättigt ist, und es ist bekannt, dass sich das Brom in solchen Fällen sehr träge verhält.

Ob man dem Molekül einen vierten Brom auf andere Wege (mittelst Bromüberträgers oder indem man Brom auf Dibromid des o-Brombenzylidenaceton in der Kälte langsam einwirken lässt) zuführen kann, konnte wegen Mangel an Substanz nicht untersucht werden. Sicher wurde festgestellt, dass in der Hitze die Anlagerung des vierten Bromatoms nicht eintrat.

Phenylhydrazon.

$$C_6H_4 \begin{cases} Br & (1) \\ CH{:}N.NH.C_6H_5 & (2) \end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zu einem Molekül o-Brombenzaldehyd, welcher in Alkohol suspendirt wurde, ein Molekül Phenylhydrazin hinzugefügt. Es tritt sogleich Wasserabspaltung, welche sich durch die Trübung der Flüssigkeit bemerkbar macht, und starke Erwärmung ein. Beim Erkalten erstarrt das Hydrazon zu einer festen, gelblichen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man den Körper in derben, gelblich gefärbten Prismen, welche bei 73 ° C. schmelzen und an der Luft eine röthliche Färbung annehmen. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels bekommt man büschelförmig gruppirte Nadeln. In Wasser sind sie unlöslich, von den anderen Lösungsmitteln werden sie leicht aufgenommen.

V. Meyer veröffentlicht in der „Notiz über die Bildung von Diphenylamin aus o-Brombenzoësäure“ [1] über Hydrazon folgendes:

„Auch das Hydrazon des Orthobrombenzaldehydes habe ich dargestellt (Krystalle vom Schmelzpunkt 73 ° C.) und, wie es zu erwarten war, gefunden, dass es ebenfalls beim Kochen mit Alkalien nicht entbromt wird.“

Da die Analyse des Körpers von dem genannten Forscher nicht veröffentlicht ist, so machte ich davon eine Elementaranalyse mit folgendem Resultat:

0,2 g Substanz gaben:

0,4152 g CO_2 = 0,1132 g C = 56,60 % C,
0,0747 g H_2O = 0,0083 g H = 4,15 % H.

Brombestimmung:

0,2 g Substanz ergaben 0,1362 g AgBr = 0,0579 g Br = 28,97 % Br.

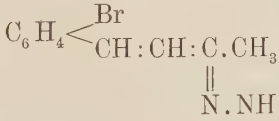
Stickstoffbestimmung:

0,2639 g Substanz gaben 24,4 ccm feuchten N, gemessen bei 26 ° und 756 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{11}BrN_2$	I.	II.	III.
C = 56,72 %	56,60	—	— %
H = 4,00 „	4,15	—	— „
Br = 29,09 „	—	28,97	— „
N = 10,18 „	—	—	10,20 „.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Hydrazon mit rother Farbe, die bei Zusatz von Wasser verschwindet.

Hydrazon des o-Brombenzylidenacetons:



Die alkoholische Lösung des Orthobrombenzylacetons wurde mit berechneter Menge Phenylhydrazin behandelt.

[1] A. Heidenreich und V. Meyer, Ber. XXV, 2188.

Nach Zusatz von wenig Wasser scheidet sich das Hydrazon als gelbe, krystallinische Masse aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt diese Verbindung bei 152 ° C. In gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sie sich leicht.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Stickstoffbestimmung:

0,1172 g Substanz gaben bei 27 ° und 757 mm Druck 9,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{15}BrN_2$	
N = 8,88 %	8,80 %.

Anilinverbindung:

$$C_6H_4\begin{cases}Br & (1)\\ CH:N.C_6H_5 & (2)\end{cases}$$

Beim Vermischen von gleichviel Molekülen Orthobrombenzaldehyd und Anilin erhält man unter Wasserabspaltung diese Verbindung.

Durch Trocknen über Schwefelsäure wurde das erhaltene, fast farblose, angenehm aromatisch riechende, leicht flüssige Oel von dem anhaftenden Wasser befreit. Auf 120 ° erhitzt, tritt Zersetzung ein.

Die verdünnte Oxalsäure spaltet schon in der Kälte die Verbindung in ihre ursprünglichen Componenten, verdünnte Essigsäure ist ohne Einwirkung auf dieselbe.

Analyse:

0,1700 g Substanz gaben 7,8 cm N bei 19 ° Temperatur und 762 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{10}BrN$	
N = 5,38 %	5,28 %.

o-Brombenzaldehydcyanhydrin:

$$C_6H_4\begin{cases}Br & (1)\\ CH(OH)CN & (2)\end{cases}$$

Die Blausäure addirt sich leicht an Aldehyde und es entstehen dabei Aldehydcyanhydrine oder Oxysäurenitrile.

Die Reaction wird entweder mit freier Blausäure oder mit solcher im nascirenden Zustande ausgeführt.

Die besten Resultate bei der Darstellung der Cyanhydrine erhält man, wenn man mit nascirender Blausäure nach dem Vorschlage von Wislicenus und Urech[1] operirt. Tiemann[2] hat diese Methode im Verein mit seinen Schülern auf zahlreiche Aldehyde angewendet.

In einem mit Eiswasser gekühlten Kolben wird ein Molekül fein gepulverten Kaliumcyanids mit wenig Aether überschüttet, eine ätherische Lösung des Aldehydes (1 Molekül) zugegeben und unter beständigem Umrühren die erforderliche Menge Salzsäure eingetropft. Das ausgeschiedene Chlorkalium wird durch Wasser gelöst und die ätherische Lösung, welche das gebildete Cyanhydrin in fast reinem Zustande enthält, wird abgehoben und von Aether befreit. Der Process ist fast quantitativ.

Das so erhaltene Cyanhydrin ist ein farbloses, leicht flüssiges und beim Erhitzen zersetzliches Oel, welches nach Blausäure und Bittermandelöl riecht und bei — 12 ° C. noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die concentrirte Schwefelsäure löst das Nitril mit dunkelrother Färbung. Durch Zugabe von Wasser fällt aus dieser Lösung eine gelbe, voluminöse Masse, welche durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in eine Verbindung mit starksauren Eigenschaften übergeführt wird. Der Körper wurde nicht näher untersucht. Mandelsäurenitril zeigt dieselben Eigenschaften.

o-Brombenzaldehydanilidoessigsäurenitril:

$$C_6H_4 \begin{cases} Br & (1) \\ CH(C_6H_5NH)CN & (2) \end{cases}$$

Tiemann[3] im Verein mit Andern[4] hat gezeigt,

[1] Annal. Liebig's 164, 225.
[2] Ber. XIV, 1965.
[3] Tiemann. Ber. XV, 2039.
[4] „ und Piest. Ber. XV, 2028.
„ und Stephan. Ber. XV, 2034.

dass man die Hydroxylgruppe der Aldehydcyanhydrine leicht gegen den Anilinrest austauschen kann.

Molekulare Gewichtstheile Cyanhydrin und Anilin in ätherische Lösung wurden in einer Druckflasche circa 6—8 Stunden bei 100 ° C. digerirt. Nach Verdunsten des Aethers erhält man das Anilidoessigsäurenitril als bräunliche, zähe Masse. Aus der Lösung dieser sirupartigen Masse in Aether wurden die Krystalle des Säurenitrils durch Petroleumäther ausgefällt, auf Thon getrocknet und diese Operation mehrere Male wiederholt, bis ein constanter Schmelzpunkt von 88—90 ° C. erzielt wurde. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform.

Stickstoffbestimmung:

0,0906 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 15 ° Temperatur und 756 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}BrN_2$	
N = 9,75 %	9,76 %.

Condensation von o-Brombenzaldehyd mit Acetophenon.

Behandelt man ein den entsprechenden Molekulargewichten proportionales Gemisch von Aldehyd und Acetophenon mit viel Wasser und lässt unter gutem Umschütteln der Flüssigkeit und der Abkühlung 1 proc. Natronlauge langsam hinzufliessen, bis es alkalisch ist, so erhält man das o-Brombenzalacetophenon.

Alle Versuche, ein aldolartiges Product zu erhalten, schlugen fehl.

Man lässt am besten den gebildeten Niederschlag zwei Tage lang stehen, filtrirt ab und krystallisirt das Product aus Ligroin-Alkohol um. Beim Verdunsten krystallisirt der Körper in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 85 ° C. schmelzen. Bei langsamem Verdunsten erhält man neben

den Nadeln auch kleine rhombische Tafeln. Die genaue Untersuchung der Schmelzpunkte zeigte, dass die Körper identisch sind.

Der Körper ist in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich, schwerer in Petroleumäther. Die concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön orangerother Farbe, welche bei Zusatz von Wasser verschwindet. Die ätherische Lösung des o-Brombenzalacetophenon, mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, erstarrt unter Erwärmung zu einer krystallinischen Doppelverbindung.

Der Reactionsverlauf ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}Br\\CHO\end{matrix} + CH_3.CO.C_6H_5 =$$

$$H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}Br\\CH:CH.CO.C_6H_5\end{matrix} \quad \begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}$$

Analyse:

0,2 g Substanz ergaben:

0,4640 g CO_2 = 0,1265 g C = 63,27 % C,

0,0715 g H_2O = 0,0079 g H = 3,97 % H.

Berechnet für: $C_{15}H_{11}BrO$	Gefunden:
C = 62,71 %	63,27 %
H = 3,83 %	3,97 %.

Auch die Condensation mit Salzsäuregas ist leicht auszuführen. Die Darstellung ist folgende: Ein dem Molekulargewichte entsprechendes Gemisch aus o-Brombenzaldehyd und Acetophenon wurde unter kalter Abkühlung, mit Salzsäuregas gesättigt und gut verstopft, einige Tage sich selbst überlassen. Bald, meist schon nach 3 Tagen, erstarrt das Ganze zu einer compacten, dunkelbraunen, krystallinischen Masse. Man erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei das gewonnene Product schmilzt und sowohl die gelöste als auch die chemisch gebundene Salzsäure abgiebt; dann lässt man wieder erstarren, befreit die Krystalle von anhaftendem Oel und krystallisirt aus siedendem Petroleumäther um.

o-Brombenzalacetophenondibromid:

$$C_6H_4 \begin{cases} Br & (1) \\ CHBr.CHBr.CO.C_6H_5 & (2) \end{cases}$$

Die Lösung des Ketons in dem zehnfachen Gewicht Eisessig addirt in der Kälte leicht Brom.

Das Dibromid schmilzt bei 119—120° C. und ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende mit der Formel:

$$C_{15}H_{11}Br_3O$$

genügend übereinstimmende Zahlen.

Brombestimmung:

0,2500 g Substanz gaben 0,3143 g AgBr = 0,1337 g Br = 53,48 % Br.

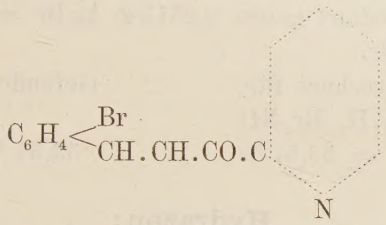
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}Br_3O$	
Br = 53,69 %	53,48 %.

Condensation mit α-Methylpyridylketon.

Zu einem Molekül des o-Brombenzaldehyd, in verdünntem Alkohol gelöst, wurde ein Molekül α-Methylpyridylketon hinzugefügt. Zu dieser Emulsion, welche gut gekühlt wurde, fügt man einprocentige Natronlauge tropfenweise hinzu. Von Zeit zu Zeit wurde auf die Alkalität geprüft.

Zuerst scheidet sich ein braunes Oel, welches nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt. Die Masse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigte den Schmelzpunkt von 106° C.; krystallisirt in gelblich weissen verfilzten Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Ligroin, Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Aceton löslich sind. Die concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rother Färbung, welche bei Zusatz von Wasser verschwindet.

Der Analyse nach lag:



vor.

0,2 g Substanz gaben:

0,4282 g CO_2 = 0,1167 g C = 58,39 % C,

0,0635 g H_2O = 0,0070 g H = 3,52 % H.

Bromanalyse:

0,3 g Substanz lieferten 0,1952 g AgBr = 0,0830 g Br = 27,68 % Br.

Stickstoffbestimmung:

0,1108 g Substanz ergaben 4,7 ccm N bei 18 ° Temperatur und 760 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{10}BrNO$	I.	II.	III.
C = 58,32 %	58,39	—	— %
H = 3,47 „	3,52	—	— „
Br = 27,77 „	—	27,68	— „
N = 4,82 „	—	—	4,89 „.

Dibromid:

$C_{14}H_{10}Br_3NO$.

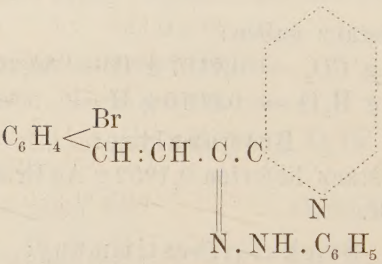
Das Keton wurde in Eisessig gelöst und dieser Lösung die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Nachdem der Ueberschuss vom Brom verdampft war, schied sich nach längerem Stehen das Dibromid krystallinisch aus. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in kaltem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 119—120 °, C.; es krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln.

Bromanalyse:

0,2 g Substanz gaben 0,2515 g AgBr = 0,1070 g Br = 53,51 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{10}Br_3NO$	
Br = 53,57 %	53,51 %.

Hydrazon:



Versetzt man eine alkoholische Lösung des Ketons mit Phenylhydrazon, so bildet sich das Hydrazon. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbliche Nadeln, die bei 95 ° C. unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Das Hydrazon ist unlöslich in Petroleumäther, löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton und Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grün-blauer Färbung, welche bei Zusatz von Wasser in das Gelb umschlägt und zuletzt verschwindet.

Stickstoffbestimmung:

0,1000 g Substanz gaben bei 21 ° und 762 mm Druck 9,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}BrN_3$	
N = 11,11 %	11,17 %.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe im Juni 1894 begonnen und im Februar 1895 vollendet.

Es sei mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. C. Engler, für die vielseitige Anregung und freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Dem Assistenten des Laboratoriums, Herrn Dr. R. Camps, danke ich für die Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen schenkte.

Desgleichen bin ich auch allen meinen früheren Lehrern für das Wohlwollen, welches sie mir während meines Studiums entgegenbrachten, zu lebhaftem Danke verpflichtet.